

(19)



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets

(11) Veröffentlichungsnummer:

0 403 917
A1

(12)

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(21) Anmeldenummer: 90111030.4

(51) Int. Cl.⁵: C09D 17/00, C09B 67/20,
C09C 3/10

(22) Anmeldetag: 12.06.90

(30) Priorität: 21.06.89 DE 3920251

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:
27.12.90 Patentblatt 90/52

(84) Benannte Vertragsstaaten:
CH DE DK ES FR GB IT LI

(71) Anmelder: BASF Aktiengesellschaft
Carl-Bosch-Strasse 38
D-6700 Ludwigshafen(DE)

(72) Erfinder: Kurtz, Walter, Dr.
Sonnenwendstrasse 73
D-6702 Bad Duerkheim(DE)
Erfinder: Muench, Karl
Eichenstrasse 18
D-6711 Beindersheim(DE)
Erfinder: Kranz, Joachim, Dr.
Rheinrugenstrasse 22
D-6700 Ludwigshafen(DE)
Erfinder: Belde, Horst
Dubliner Strasse 21
D-6700 Ludwigshafen(DE)

(54) Hochkonzentrierte feste Pigmentpräparationen.

(57) Feste Pigmentpräparationen, enthaltend 70 bis 97 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Präparation, eines oder mehrerer Pigmente sowie 3 bis 30 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Präparation, mindestens einen Tensids, das ein Additionsprodukt von Ethylenoxid und gegebenenfalls Propylenoxid an Ethylendiamin darstellt, wobei der Anteil an Ethylenoxid 46 bis 100 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht von addiertem Ethylenoxid und Propylenoxid, beträgt und das Additionsprodukt ein mittleres Molekulargewicht von 5000 bis 40000 aufweist und deren Verwendung zum Pigmentieren von Druck- oder Lackfarben.

EP 0 403 917 A1

Hochkonzentrierte feste Pigmentpräparationen

Die vorliegende Erfindung betrifft neue feste Pigmentpräparationen, enthaltend 70 bis 97 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Präparation, eines oder mehrerer Pigmente sowie 3 bis 30 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Präparation, mindestens eines Tensids, das ein Additionsprodukt von Ethylenoxid und gegebenenfalls Propylenoxid an Ethylendiamin darstellt, wobei der Anteil an Ethylenoxid 46 bis 100 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht von addiertem Ethylenoxid und Propylenoxid, beträgt und das Additionsprodukt ein mittleres Molekulargewicht von 5000 bis 40000 aufweist.

Aus der EP-A-84 645 sind bereits Pigmentpräparationen bekannt, die, bezogen auf das Gesamtgewicht der Präparation, 70 bis 95 Gew.-% an Pigment und 5 bis 30 Gew.-% mindestens eines oberflächenaktiven festen Mittels, das durch umsetzen von Ethylendiamin mit Propylenoxid und dann mit Ethylenoxid erhalten wird, wobei der Ethylenoxidanteil, bezogen auf das Blockcopolymer, 30 bis 45 Gew.-% beträgt und das Blockcopolymer ein mittleres Molekulargewicht von 11000 bis 15000 aufweist, enthalten.

Es hat sich jedoch gezeigt, daß solche Pigmentpräparationen noch anwendungstechnische Mängel, insbesondere eine ungenügende Fettechtheit, Lagerstabilität, Blockfestigkeit sowie Lösungsmittelretention, aufweisen.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung war es nun, neue hochkonzentrierte feste Pigmentpräparationen bereitzustellen, bei denen die genannten Nachteile nicht mehr auftreten.

Demgemäß wurden die eingangs näher bezeichneten Pigmentpräparationen gefunden.

Als Pigmente, die in den erfindungsgemäßen Präparationen verwendet werden können, kommen anorganische Pigmente, organische Pigmente oder deren Gemische in Betracht, wobei organische Pigmente bevorzugt sind.

Anorganische Pigmente, sind beispielsweise Eisenoxide, Titandioxide, Ruße, Bleichromat-Bleimolybdat-Pigmente, Nickeltitangelb-Pigmente oder Chrom(III)oxid.

Organische Pigmente, sind beispielsweise solche aus der Klasse der Monoazopigmente, z.B. Produkte, die sich von Acetessigylidderivaten oder von β -Naphtholderivaten ableiten, verlackten Monoazofarbstoffe, z.B. verlackte β -Oxynaphthoesäurefarbstoffe, Disazopigmente, kondensierten Disazopigmente, Isoindolinderivate, Derivate der Naphthalin- oder Perylentetracarbonsäure, Anthrachinonpigmente, Thioindigoderivate, Azomethinderivate, Chinacridone, Perinone, Dioxazine, Pyrazolochinazolone, Ketogruppen enthaltenden polycycli-

schen Verbindungen mit mindestens 4 kondensierten aromatischen und/oder heteroaromatischen Ringen, Phthalocyaninpigmente oder verlackten basischen Farbstoffe, z.B. verlackte Triarylmethanfarbstoffe.

Beispielhaft seien die anorganischen Pigmente Pigment Yellow 42 (C.I. 77 492), Pigment White 6 (C.I. 77 891), Pigment Red 101 (C.I. 77 491), Pigment Blue 27 (C.I. 77 510), Pigment Blue 29 (C.I. 77 007), oder Pigment Black 7 (C.I. 77 266), sowie die organischen Pigmente Pigment Yellow 1 (C.I. 11 680), Pigment Yellow 3 (C.I. 11 710), Pigment Yellow 12 (C.I. 21 090), Pigment Yellow 13 (C.I. 21 100), Pigment Yellow 14 (C.I. 21 095), Pigment Yellow 16 (C.I. 20 040), Pigment Yellow 17 (C.I. 21 705), Pigment Yellow 34 (C.I. 77 603), Pigment Yellow 42 (C.I. 77 492), Pigment Yellow 74 (C.I. 11 741), Pigment Yellow 83 (C.I. 21 108), Pigment Yellow 106, Pigment Yellow 108 (C.I. 68 240), Pigment Yellow 113, Pigment Yellow 117, Pigment Yellow 126, Pigment Yellow 127, Pigment yellow 139, Pigment Yellow 185, Pigment Orange 5 (C.I. 12 075), Pigment Orange 13 (C.I. 21 110), Pigment Orange 16 (C.I. 21 160), Pigment Orange 34 (C.I. 21 115), Pigment Orange 36 (C.I. 11 780), Pigment Orange 43 (C.I. 71 105), Pigment Orange 67, Pigment Red 3 (C.I. 12 120), Pigment Red 48:1 (C.I. 15 865:1), Pigment Red 48:4 (15 865:4), Pigment Red 49:1 (C.I. 15630:1), Pigment Red 52:1 (C.I. 15860:1), Pigment Red 53:1 (C.I. 15585:1), Pigment Red 57 (C.I. 15 850), Pigment Red 104 (C.I. 77 605), Pigment Red 112 (C.I. 12 370), Pigment Red 122 (C.I. 73 915), Pigment Red 123 (C.I. 71 145), Pigment Red 146 (C.I. 12 485), Pigment Red 169 (C.I. 45 160:2), Pigment Red 170, Pigment Violet 19 (C.I. 46 500), Pigment Violet 23 (C.I. 51 319), Pigment Violet 27 (C.I. 42 555:3), Pigment Blue 1 (C.I. 42 595 : 2), Pigment Blue 15 : 1 (C.I. 74 160), Pigment Blue 15 : 3 (C.I. 74 160), Pigment Blue 15:6 (C.I. 74 160), Pigment Blue 16 (C.I. 74 100), Pigment Blue 61 (C.I. 42 765:1), Pigment Blue 62, Pigment Green 7 (C.I. 74 260), Pigment Green 8 (C.I. 10 008) oder Pigment Green 36 (C.I. 74 265) genannt.

Besonders hervorzuheben sind solche Pigmentpräparationen, die als anorganische Pigmente Titandioxide oder Ruße enthalten.

Weiterhin besonders hervorzuheben sind solche Pigmentpräparationen, die als organische Pigmente Monoazopigmente, insbesondere solche auf Basis von β -Naphthol oder β -Oxynaphthoesäure, Disazopigmente, insbesondere solche auf Basis von Dichlorbenzidin, wobei Produkte, deren Kupplungskomponente aus der Acetessigester- oder Pyrazolonreihe stammt, ganz besonders zu nennen

sind, Isoindolinpigmente, Phthalocyaninpigmente, insbesondere Kupferphthalocyaninpigmente, die gegebenenfalls-chloriert-sind, oder-verlackte Triarylmethanfarbstoffe, insbesondere solche, die mit anorganischen Heteropolysäuren verlackt sind, enthalten.

Bei den Tensiden, die ein weiterer Bestandteil der erfindungsgemäßen Pigmentpräparationen sind, handelt es sich im allgemeinen um an sich bekannte Verbindungen.

Als Tenside sind solche geeignet, die durch Addition von Ethylenoxid und gegebenenfalls Propylenoxid an Ethylendiamin erhalten werden. Das Verhältnis von Ethylenoxid:Propylenoxid wird dabei so gewählt, daß der Anteil an Ethylenoxid 46 bis 100 Gew.-%, vorzugsweise 60 bis 90 Gew.-% und insbesondere 70 bis 85 Gew.-% jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht von addiertem Ethylenoxid und Propylenoxid, beträgt. Dies bedeutet, das der Anteil an Propylenoxid 0 bis 54 Gew.-% vorzugsweise 10 bis 40 Gew.-% und insbesondere 15 bis 30 Gew.-% jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht von addiertem Ethylenoxid und Propylenoxid beträgt.

Das mittlere Molekulargewicht der Additionsprodukte beträgt im allgemeinen 5000 bis 40000, vorzugsweise 11000 bis 40000 und insbesondere 15000 bis 35000.

Enthalten die Tenside neben Ethylenoxid auch Propylenoxid, so sind solche bevorzugt, die durch Addition zunächst von Propylenoxid an Ethylendiamin und anschließend von Ethylenoxid erhalten werden.

Wie oben bereits ausgeführt, handelt es sich bei den Tensiden im allgemeinen um an sich bekannte Verbindungen. Sie sind größtenteils handelsüblich oder können nach Methoden, wie sie beispielsweise in J. Falbe, U. Hasserodt "Katalysatoren, Tenside und Mineralöladditive", Seiten 145 bis 147, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, 1978, genannt sind, erhalten werden.

In den erfindungsgemäßen Pigmentpräparationen beträgt der Anteil an Pigment 70 bis 97 Gew.-%, vorzugsweise 75 bis 97 Gew.-% und insbesondere 80 bis 95 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht der Präparation. Der Anteil an Tensid liegt bei 3 bis 30 Gew.-%, vorzugsweise 3 bis 25 Gew.-% und insbesondere 5 bis 20 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht der Präparation.

Die erfindungsgemäßen Pigmentpräparationen können als weitere Bestandteile noch geringe Mengen an Wasser und weitere in Pigmentzubereitungen übliche Mittel in untergeordneter Menge (im allgemeinen bis zu ca. 5 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Präparation) enthalten. In manchen Fällen kann es auch von Vorteil sein, den Anteil dieser Mittel auf Werte oberhalb von 5 Gew.-%

% zu erhöhen.

Solche Mittel werden beispielsweise bei der Herstellung der Präparationen, z.B. bei der Dispergierung der Pigmente, oder der Isolierung der Präparationen, als Hilfsstoffe angewendet. Als Zusätze für diese Zwecke sind z.B. schaumverhütende Mittel, Aluminiumhydroxid, saure Acrylharze und/oder pH-regulierende Mittel, wie Puffersubstanzen, Säuren oder Basen, z.B. Sulfonsäuren oder Triethanolamin, zu nennen.

Die Herstellung der erfindungsgemäßen Präparation erfolgt vorzugsweise durch Zugabe des Tensids zu einer wässrigen Pigmentsuspension. Dabei kann man im allgemeinen auch solche wässrigen Pigmentsuspensionen verwenden, wie sie bei der Herstellung der Pigmente anfallen.

Eine weitere bevorzugte Herstellungsweise besteht darin, das Tensid zu dem als Preßkuchen vorliegenden Pigment zu geben, das daran anschließend in einem handelsüblichen Mischer behandelt wird.

Die anschließende Trocknung erfolgt jeweils nach an sich bekannten Methoden, z.B. durch Schranktrocknung oder Sprühtrocknung.

Es ist aber auch möglich, die Präparationen aus fertigem Pigment und Tensid durch Einrühren, Kneten oder Mahlen, z.B. in einer Rührwerkskugelmühle, im Attritor, in einer Kugelmühle oder einer Sand- oder Perlmühle, in wässrigen Medium und anschließender Trocknung herzustellen.

Die neuen Präparationen sind zur Pigmentierung von Bindemittelsystemen, z.B. von Acrylatharzen, für die verschiedensten Anwendungen geeignet, beispielsweise zum Färben oder Bedrucken von Papier, Tapeten, Dekorpapieren, Aluminiumfolie, Weich- oder Hart-PVC, Polyethylen, Polypropylen, Leder oder Kunstleder.

Insbesondere eignen sie sich zum Pigmentieren von wässrigen oder wässrig-alkoholischen Druck- oder Lackfarben. Geeignete Alkohole sind hierbei z.B. Methanol, Ethanol oder Isopropanol.

Es können aber auch Druckpasten zum Bedrucken von textilen Geweben hergestellt werden.

Die mit den neuen Präparationen pigmentierten Farben können nach dem Tiefdruck-, Flexodruck-, Siebdruck- oder Pigmentdruckverfahren oder nach dem Spritz-, Streich- oder Rakelverfahren aufgebracht werden.

Die folgenden Beispiele sollen die Erfindung weiter erläutern. Die dort angegebenen Prozente sind Gewichtsprozente.

Beispiele

Beispiel 1

217,4 g eines 23%igen Preßkuchens (entsprechend 50 g Pigment) von Pigment Yellow 83 (C.I. 21 108) wurden mit 200 ml Wasser aufgerührt und mit 31,2 g einer 25%igen Lösung eines Tensids (erhalten durch Umsetzen von Ethylendiamin mit Propylenoxid und dann mit Ethylenoxid; Ethylenoxid-Gehalt: 80 %, Molekulargewicht: 30000) in Wasser/Isopropanol (3:1 v/v) versetzt. Diese Suspension wurde eine Stunde bei 50 °C gerührt, dann abgesaugt und bei 80 bis 90 °C getrocknet.

Das dadurch gewonnene Pulver enthält 86,5 Pigment und ergibt im Flexodruck farbstärke und glänzende Andrucke.

Beispiel 2

Zu 550 g einer wäßrigen Suspension von Pigment Yellow 13 (C.I. 21 100) (entsprechend 36 g Pigment) wurden 13,5 % (bezogen auf 100 % Pigment) des in Beispiel 1 genannten Tensids gegeben und analog Beispiel 1 aufgearbeitet.

Nach dem Trocknen erhielt man 40 g einer Pigmentpräparation, die hochglänzende und lasierende Andrucke ergibt.

Beispiel 3

187,3 g eines 26,7%igen Preßkuchens (entsprechend 50 g Pigment) von Pigment Orange 5 (C.I. 12 075) wurden mit 10,4 g einer 75%igen Lösung eines Tensids (wie in Beispiel 1 beschrieben) und 300 ml Wasser eine Stunde bei 60 °C gerührt. Diese Suspension wurde dann auf Raumtemperatur abgekühlt, abgesaugt und im Trockenschrank getrocknet.

Mit der dadurch erhaltenen Pigmentpräparation lassen sich wasserverdünnbare Flexo- und Tiefdruckfarben mit hoher Farbstärke, hoher Lasur, hohem Glanz und sehr gutem Fließverhalten herstellen.

Beispiel 4

Zu einer Suspension von Pigment Red 57 (C.I. 15 850), die durch mehrfaches Dekantieren von Reaktionssalzen befreit wurde, gab man, bezogen auf das Pigment, 15 % eines Tensids (wie in Beispiel 1 beschrieben). Nach einer Rührzeit von einer Stunde bei 60 °C und anschließendem Abkühlen auf Raumtemperatur wurde die wäßrige Suspension durch Sprühtrocknung in ein Pulver übergeführt.

Dieses Pulver eignet sich hervorragend für hochwertige Flexo- und Tiefdruckfarben auf Was-

serbasis.

Beispiel 5

Analog Beispiel 4 wurde Pigment Red 48:1 (C.I. 15865:1) aufbereitet. Man erhielt eine Pigmentpräparation, die durch einfaches Einrühren in einen wäßrigen Acryllack zu einer Flexo- oder Tiefdruckfarbe verarbeitet werden kann. Die Druckfarbe eignet sich hervorragend zur Herstellung von hochglänzenden Drucken.

Beispiel 6

Ein 30%iger wäßriger Preßkuchen von Pigment Red 112 (C.I. 12 370) wurde in einem handelsüblichen Mischer mit 13,5 % eines Tensids (wie in Beispiel 1 beschrieben) intensiv vermischt. Nach Schranktrocknung und Mahlung erhielt man eine leichtdispergierbare Pigmentpräparation mit hohem Glanz- und Lasurniveau.

Beispiel 7

In eine 60 °C warme Lösung von 15,6 g eines Tensids (erhalten durch Umsetzen von Ethylendiamin mit Propylenoxid und dann mit Ethylenoxid; Ethylenoxidgehalt: 75 %; Molekulargewicht: ca. 30000) in 200 ml Wasser wurden 100 g feinteiliges Rohkupferphthalocyanin (erhalten durch Mahlen in einer Kugelmühle) zusammen mit 56 g Isobutanol gegeben und unter Rühren 4 Stunden auf 90 °C erhitzt. Nach Filtration und Trocknung erhielt man 115,4 g eines β -Kupferphthalocyaninpigments. Die Präparation kann durch Rühren in einem wäßrigen Druckfarbenbindemittel dispergiert werden. Die erhaltenen Drucke zeigen hohen Glanz, Lasur und Farbstärke.

Beispiel 8

265 g eines feuchten Preßkuchens eines kristallinen β -Kupferphthalocyaninpigments, enthaltend 100 g Pigment, wurden in 600 ml Wasser bei 60 °C suspendiert und mit 15,6 g eines Tensids (wie in Beispiel 1 beschrieben) versetzt. Nach Trocknung erhielt man 115 g eines β -Kupferphthalocyaninpigments mit hervorragenden Eigenschaften in wäßrigen Flexo- und Tiefdruckfarben.

Beispiel 9

140 g eines feuchten Preßkuchens eines Kup-

ferphthalocyaninpigments der α -Modifikation (entsprechend 50 g Pigment) wurden in 200 ml Wasser suspendiert und bei 60 °C mit 10,25 g eines Tensids (erhalten durch Umsetzen von Ethylendiamin mit Propylenoxid und dann mit Ethylenoxid; Ethylenoxidgehalt: 70 %; Molekulargewicht: ca. 25000) vermischt und 2 Stunden gerührt. Nach Filtration und Trocknung erhielt man 60 g eines Kupferphthalocyaninpigments der α -Modifikation, das in wäßrigen Druckfarben hervorragende Glanz- und Lasurwerte ergibt.

Beispiel 10

100 g feuchtes Preßgut von Pigment Green 7 (C.I. 74 260), entsprechend 50 g Pigment, wurden in 160 ml Wasser bei 60 °C verrührt und mit 7,5 g eines Tensids (wie in Beispiel 1 beschrieben) bei 90 °C 2 Stunden homogenisiert. Nach Sprühtrocknung erhielt man 57 g eines Kupferphthalocyaninpigments mit hervorragender Dispergierbarkeit und Farbstärke in wäßrigen Druckfarben.

Ansprüche

1. Feste Pigmentpräparationen, enthaltend 70 bis 97 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Präparation, eines oder mehrerer Pigmente sowie 3 bis 30 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Präparation, mindestens einen Tensids, das ein Additionsprodukt von Ethylenoxid und gegebenenfalls Propylenoxid an Ethylendiamin darstellt, wobei der Anteil an Ethylenoxid 46 bis 100 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht von addiertem Ethylenoxid und Propylenoxid, beträgt und das Additionsprodukt ein mittleres Molekulargewicht von 5000 bis 40000 aufweist.

2. Feste Pigmentpräparationen nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß sie 75 bis 97 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Präparation, eines oder mehrerer Pigmente sowie 3 bis 25 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Präparation, mindestens eines Tensids enthalten.

3. Feste Pigmentpräparationen nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß sie als Tensid ein Additionsprodukt von Ethylenoxid und Propylenoxid an Ethylendiamin enthalten, wobei der Anteil an Ethylenoxid 60 bis 90 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht von addiertem Ethylenoxid und Propylenoxid, beträgt.

4. Feste Pigmentpräparationen nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß sie ein Tensid enthalten, das ein mittleres Molekulargewicht von 11000 bis 40000 aufweist.

5. Feste Pigmentpräparationen nach Anspruch

1, dadurch gekennzeichnet, daß sie als Pigmente anorganische Pigmente, organische Pigmente oder deren Gemische enthalten.

6. Feste Pigmentpräparationen nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß sie als anorganische Pigmente Eisenoxide, Titandioxide, Ruße, Bleichromat-Bleimolybdat-Pigmente, Nickeltitangelb-Pigmente oder Chrom(III)oxid enthalten.

7. Feste Pigmentpräparationen nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß sie als organische Pigmente solche aus der Klasse der Monoazopigmente, verlackten Monoazofarbstoffe, Disazopigmente, kondensierten Disazopigmente, Isoindolinderivate, Derivate der Naphthalin- oder Perylente-tracarbonsäure, Anthrachinonpigmente, Thioindog-derivate, Azomethinderivate, Chinacridone, Perinone, Dioxazine, Pyrazolochinazolone, Ketogruppen enthaltenden polycyclischen Verbindungen mit mindestens 4 kondensierten aromatischen und/oder heteroaromatischen Ringen, Phthalocyaninpigmente oder verlackten basischen Farbstoffe enthalten.

8. Verwendung der festen Pigmentpräparationen gemäß Anspruch 1 zum Pigmentieren von wäßrigen oder wäßrig-alkoholischen Druck- oder Lackfarben.



Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung

EP 90111030.4

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int. Cl.)
D, A	EP - A2/A3 - 0 084 645' (BASF AKTIENGESELLSCHAFT) * Patentansprüche *	1-8	C 09 D 17/00 C 09 B 67/20 C 09 C 3/10
A	GB - A - 1 603 142 (HOECHST AKTIENGESELLSCHAFT) * Patentansprüche *	1-8	
			RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int. Cl.)
			C 09 D C 09 B C 09 C
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt.			
Recherchenort WIEN		Abschlußdatum der Recherche 28-09-1990	
		Prüfer HAUSWIRTH	
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTEN			
X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet		E : älteres Patentedokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist	
Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie		D : in der Anmeldung angeführtes Dokument	
A : technologischer Hintergrund		L : aus andern Gründen angeführtes Dokument	
O : mündliche Offenbarung			
P : Zwischenliteratur			
T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze		& : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument	